

## 溶媒浮選法による有機塩素化合物の処理

加瀬野悟<sup>1)</sup>・宮原敏郎<sup>2)</sup><sup>1)</sup> 岡山大学保健環境センター環境安全部門, <sup>2)</sup> 岡山理科大学工学部応用化学科<sup>1)</sup> 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1, <sup>2)</sup> 〒700-0005 岡山市理大町1-1

(平成16年8月6日受理)

## Treatment of Chlorinated Compounds by Solvent Sublation

Satoru Kaseno<sup>1)</sup> and Toshiro Miyahara<sup>2)</sup>Environmental Management and Safty Section, Health and Environment Center, Okayama University<sup>1)</sup>,Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University of Science<sup>2)</sup>,

Okayama University,

Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan<sup>1)</sup>, Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan<sup>2)</sup>

**Abstract:** Removal of chlorinated compound from an aqueous solution has been studied using solvent sublation. Solvent sublation is one among the several adsorptive bubble separation techniques wherein a hydrophobic compound is levitated on a bubble surface to the top of an aqueous column where they encounter a solvent layer to which the material is transferred as the bubbles move through the solvent layer. A model for the removal mechanism of the chlorinated compounds from aqueous solution was constructed. Removal rate constants for air stripping and for solvent sublation respectively are possible to calculate from the model's equations. The experiments were conducted on a laboratory batch scale using the 0.1m inner diameter bubble column. Bubbles were generated from the perforated plate. The chlorinated compound is dichloromethane. The solvent layer is kerosine. Dichloromethane was removed at high efficiency by solvent sublation as compared with conventional air stripping. The removal rate constant from the model was compared with experimental result. The mass adsorbed on the bubble surface of 8 types of chlorinated compounds were assumed by the measurements of surface tension. The removal rate constants of these chlorinated compounds, for solvent sublation or for air stripping, are calculated from model equations using the linear adsorption constant.

**Key words:** Solvent Sublation, air stripping, Chlorinated compounds

## 1. 緒 言

排水中の揮発性有機化合物の処理方法としては化学的酸化法, 紫外線酸化法, 活性炭吸着法, 微生物分解法, 膜分離法など種々ある。エアーストリッピングによる揮散法は, 簡便で経済的な方法として広く用いられてきた有効な除去方法である<sup>1)</sup>。

有機塩素化合物は排水中の重要な汚染物質であり, その中には生分解性を持たない化合物もある。有機塩素化合物は, 一般的に水溶性が低く蒸気圧も小さい。したがって, 有機塩素化合物は気泡を用いたエアーストリッピングでは容易に除去できない。一方, 有機塩素化合物の多くは疎水性であり, 水溶液中を上昇する気泡の気液界面に吸着しやすい。溶媒浮選法は, Sebba<sup>2)</sup> がイオン性界面活性剤の除去の検討に初めて用いた方法であるが, 有機塩素化合物の界面

活性により, 溶媒浮選法が有効と考えられる。

溶媒浮選法は気泡吸着分離法の一つで, 通常のエアーストリッピングによる除去に加え, 水相の上部に設けた有機相を気泡が通過する際に気泡界面に吸着した有機化合物を分離除去するものである。溶媒浮選法が他の溶媒抽出法と異なるのは, 水相と有機相の界面を境界にして気泡群の上昇に伴って連続的な物質移動が行われるため他の平衡関係の影響を受けないところである。

溶媒浮選法による水溶液中の有機化合物の除去機構は, 有機物の気液界面への吸着, 気泡の境膜への有機物の同伴, 気泡の気相中への有機物の揮発および有機相への移動で説明される。除去機構のモデル化はいくつか提案されてはいるが<sup>3)</sup>, 実測値との比較およびモデルの妥当性についての検討は少ない。

本研究では, 有機塩素化合物としてジクロロメタ

ン、有機相として灯油を用い、気泡塔を試用して溶媒浮選法の実験を行い、除去モデルの妥当性を検討した。続いて、8種類の有機塩素化合物の気泡界面吸着量を表面張力の実測により求め、これらの有機塩素化合物の溶媒浮選法及びエアーストリッピング法での除去速度を提案したモデルから推算した。

## 2. 実験および方法

実験装置の概略図をFig.1に示す。気泡塔本体は内径0.1mの亚克力樹脂製である。ガス分散器としては平均孔径 $90 \times 10^{-6}$ m、空隙率0.33の真鍮製多孔質板を用いた。

ジクロロメタン水溶液は、分析用標準液を蒸留水で希釈して調整した。また有機相として灯油を用いた。実験はバッチ式で行った。水相として所定量のジクロロメタン水溶液を塔上部から塔内に注入した。溶媒浮選法の実験では水相上部に有機相として所定量の灯油を塔上部よりゆっくり注入した。空気はコンプレッサーから供給されオイルやダストを除去するためエアーフィルターを通り、圧力調整器、流量計を通過した後、塔本体に入る。空気は塔下部の多孔質板より気泡として塔内に分散せられ、水相、有機相を通過し塔外へ放出される。空気供給後、所定時間でサンプル抜き口から所定量の塔内の水相をサンプリングした。

ジクロロメタンの水溶液中の濃度はECDガスクロマトグラフィーを用いてヘッドスペース法によって求めた。

全ての実験は室温で行った。

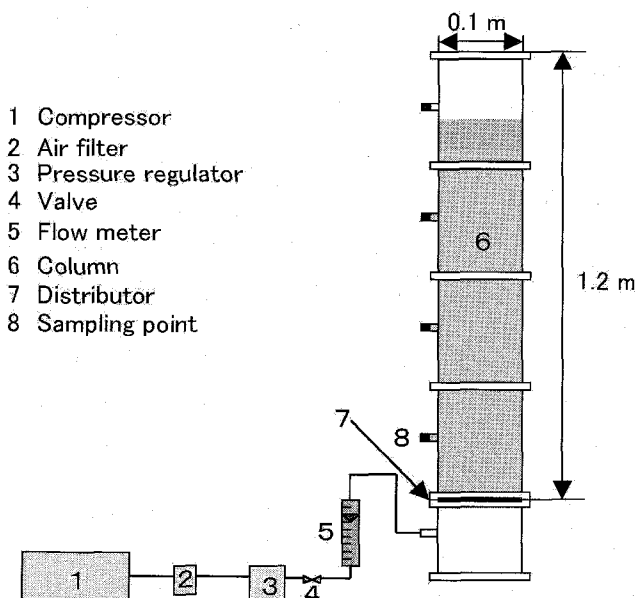


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 3. 実験結果

Fig. 2に溶媒浮選法およびエアーストリッピング法での実験から得られたジクロロメタンの除去率（初期濃度との比） $C/C_0$ と除去（空気通過）時間  $t$  との関係を示す。図2より、 $\ln(C/C_0)$  と  $t$  にほぼ直線関係が得られるので、この図の傾きより除去速度定数を求められる。

溶媒浮選法における除去速度はエアーストリッピング法より大きくなった。溶媒浮選法での除去速度の増大分は、気泡界面に吸着したジクロロメタンが有機層（灯油）で捕集された量と考えることができる。

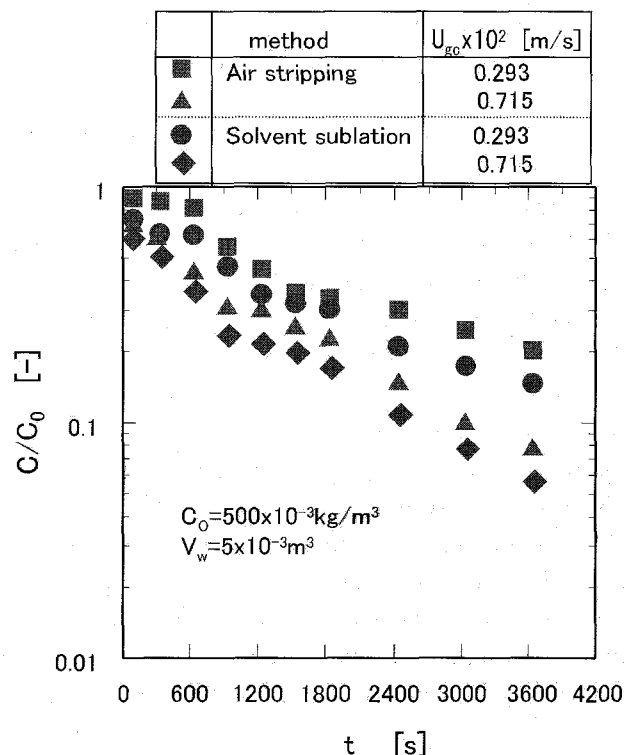


Fig. 2 Removal rates by solvent sublation and stripping

## 4 考察

### 4.1 溶媒浮選法の除去モデル

塔内を上昇する気泡への液相からの物質移動は、気泡まわりの液境膜の濃度勾配によって生じると仮定する。移動する物質は、気泡内部の気相と液相で平衡に達しておらず、液境膜での物質移動が支配的となる。したがって、気泡への物質移動速度は次式で与えられる。

$$dm/dt = k_w (4\pi r^2) (C - C_b) \quad (1)$$

$r$  = 気泡半径 [m]

$m$  = 気泡への物質移動量 [kg]

$k_w$  = 物質移動係数 [m/s]

$C$  = 水相本体での物質濃度 [kg/m<sup>3</sup>]

$C_b$  = 気泡界面液層側における物質濃度  $[\text{kg}/\text{m}^3]$   
 気泡内部の気相での物質濃度は、ヘンリーの法則により与えられる。

$$C_g = HC_b \quad (2)$$

$C_g$  = 気泡内部の気相での物質濃度  $[\text{kg}/\text{m}^3]$

$H$  = ヘンリー一定数  $[-]$

気液界面（気泡界面）での物質の吸着量は次式で表せるとする。

$$\Gamma = \Gamma_0 C_b \quad (3)$$

$\Gamma$  = 気液界面単位面積当たりの物質吸着量  $[\text{kg}/\text{m}^2]$

$\Gamma_0$  = 線形化吸着係数  $[\text{m}]$

気泡界面において、液境膜側の液相と気泡内部の気相で平衡関係が成り立つとすると、 $C_b$ と気泡1個当たりの物質総量  $m$  には次式の関係が成り立つ。

$$m = \{ (4\pi r^2) \Gamma_0 + (4\pi r^3/3) H \} C_b \quad (4)$$

(4)式を(1)式に代入すると

$$m(t) = (aC/\beta) \{ 1 - \exp(-\beta t) \} \quad (5)$$

ここで

$$a = 4\pi r^2 k_w, \quad \beta = k_w / \{ \Gamma_0 + (r/3) H \}$$

(5)式で与えられる  $m(t)$  は気泡発生後、時間  $t$  経過した気泡1個当たりの気泡界面に吸着および内部の気相中に存在する物質の総量を表す。気泡発生時の気泡1個当たりの物質総量  $m(0)$  を0とする。 $\tau$  を気泡が水相を上昇通過する時間とすると、気泡が有機相に到達したときの気泡1個当たりの物質総量は  $m(t)$  となる。 $m(t)$  を用いると液相の物質濃度  $C$  の時間的変化を次式で表すことができる。

$$V_w (dC/dt) = -N_b m(\tau) \quad (6)$$

$V_w$  = 水相の全体の体積  $[\text{m}^3]$

$N_b$  = 単位時間当たりに発生する気泡の個数  $[\text{1/s}]$

(6)式では、気泡が塔を上昇する過程では圧力および体積が変化しないと仮定している。 $N_b$  は次式で与えられる。

$$N_b = Q / (4\pi r^3/3) \quad (7)$$

$Q$  = 空気流量  $[\text{m}^3/\text{s}]$

(7)式を(6)式に代入し、(6)式を変数分離、積分すると次式を得る。

$$\ln(C/C_0) = - \{ 3Q / (4\pi r^3) \} \{ a / (\beta V_w) \} \{ 1 - \exp(-\beta \tau) \} t \quad (8)$$

$C_0$  = 水相の物質初期濃度  $[\text{kg}/\text{m}^3]$

$\tau$  は次式で表せる。

$$\tau = V_w \varepsilon / Q = h \varepsilon / U_{gc} \quad (9)$$

$\varepsilon$  = 塔内のガスホールドアップ  $[-]$

$h$  = 水相の高さ  $[\text{m}]$

$U_{gc}$  = ガス空塔速度  $[\text{m}/\text{s}]$

(9)式を用いて、水相からの物質除去速度は次式の1次速度式で表せる。

$$\ln(C/C_0) = -k_a t \quad (10)$$

(10)式のみかけの1次反応除去速度定数  $k_a$  は(11)式で表せる。

$$\begin{aligned} k_a &= (Q/V_w) (3\Gamma_0/r + H) \left[ 1 - \exp \left\{ \frac{-k_w V_w \varepsilon}{(\Gamma_0 + rH/3) Q} \right\} \right] \\ &= (U_{gc}/h) (3\Gamma_0/r + H) \left[ 1 - \exp \left\{ \frac{-k_w h \varepsilon}{(\Gamma_0 + rH/3) U_{gc}} \right\} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

## 4.2 物質移動係数の推算

エアーストリッピングにおいて気泡界面吸着による除去がないとすると見かけの除去速度定数は次式となる。

$$k_a = (U_{gc}/h) H \left[ 1 - \exp \left\{ \frac{-k_w h \varepsilon}{(rH/3) U_{gc}} \right\} \right] \quad (12)$$

多孔質板で生成する平均気泡半径  $r$  については著者ら<sup>5)</sup>は次式の推算式を得ている。

$$(2r) \{ \rho g / (d_0 \sigma) \}^{1/3} = 2.9 \quad (13)$$

$r$  = 液相の密度  $[\text{kg}/\text{m}^3]$

$d_0$  = 多孔質板の平均孔径  $[\text{m}]$

$\sigma$  = 液相の表面張力  $[\text{N}/\text{m}]$

気泡塔におけるガスホールドアップは、著者ら<sup>6)</sup>が提案している次式で推算できる。

$$\varepsilon / (1 - \varepsilon) = 0.4 \{ U_{gc}^2 / (g d_0) \}^{1/2} \quad (14)$$

エアーストリッピングの一連の実験から得られた見かけの除去速度定数の実測値と各種パラメーターを(12)~(14)式に代入して物質移動係数  $k_w$  を求め、 $k_w = 6.87 \times 10^{-6} \text{m/s}$  を得た。

## 4.3 モデルによる除去速度定数の推算値と実測値の比較

(11)式で求められるモデルによる見かけの除去速度定数  $k_{a(\text{cal})}$  と実験から得られた除去速度定数の実測値  $k_{a(\text{exp.})}$  の比較をFig. 3に示す。エアーストリッピング法および溶媒浮選法の両者の結果を示している。両者はよく一致しており、見かけの除去速度定数は(12)式で表すことができモデルは妥当であることが明らかになった。

## 4.4 種々の有機塩素化合物の除去速度定数の推算

8種類の有機塩素化合物の気泡界面吸着量を実測した。検討した有機塩素化合物は、ジクロロメタン、クロロホルム、*o*-ジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、*trans*-1,2-ジクロロエチレン、*p*-ジクロロベンゼン、*o*-クロロベンゼンである。これらの有機塩素化合物の水溶液濃度を変化させて表面張力を実測することにより各々の線形化吸着係数を求めた。その結果と各々の化合物のヘンリー一定数をTable 1に示す。

提案したモデルによる推算式に線形化吸着係数を代入することにより、これらの有機塩素化合物のエアーストリッピング法および溶媒浮選法における除去速度定数を計算できる。Table 2にこれらの化合物の溶媒浮選法の除去速度定数  $k_a$  とエアーストリッピ

ング法の除去速度定数 $ka'$ の計算結果を示す。Fig. 4に溶媒浮選法の除去速度定数とエアーストリッピング法の除去速度定数の比 $k_a/k_a'$ とヘンリー定数の関係を示す。この図から溶媒浮選法がエアーストリッピング法に対して有効なのはヘンリー定数が小さい有機塩素化合物であることが明らかになった。これは、有機塩素化合物のヘンリー定数が大きく変化しても吸着係数はあまり変化しないためである。

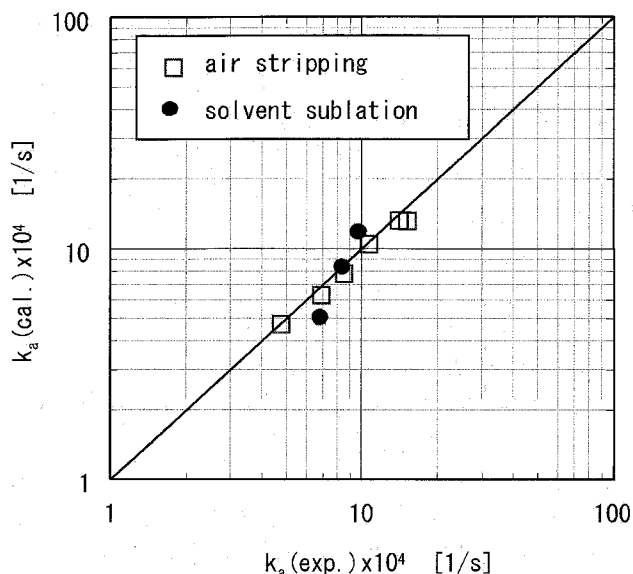


Fig. 3 Comparison of experimental and theoretical values of rate constant

Table 1 Linear adsorption constant and Henry's constant of each compounds

Compound	Linear adsorption constant $\Gamma_o$ [m]	Henry's constant H [Pa·m <sup>3</sup> /mol]
dichloromethane	$1.37 \times 10^{-5}$	226
chloroform	$2.08 \times 10^{-5}$	394
o-dichlorobenzene	$2.19 \times 10^{-5}$	185
1,1,2-trichloroethane	$2.25 \times 10^{-5}$	500
chlorobenzene	$1.56 \times 10^{-5}$	353
trans-1,2-dichloroethylene	$1.77 \times 10^{-5}$	810
p-dichlorobenzene	$2.05 \times 10^{-5}$	449
o-chlorotoluene	$2.09 \times 10^{-5}$	155

Table 2 Calculated rate constant of each compounds

Compound	Air stripping $k_a'$ [1/s]	Solvent sublation $k_a$ [1/s]
dichloromethane	$5.43 \times 10^{-4}$	$6.30 \times 10^{-4}$
chloroform	$7.58 \times 10^{-5}$	$6.96 \times 10^{-4}$
o-dichlorobenzene	$4.82 \times 10^{-5}$	$6.35 \times 10^{-4}$
1,1,2-trichloroethane	$7.50 \times 10^{-5}$	$7.95 \times 10^{-4}$
chlorobenzene	$6.64 \times 10^{-5}$	$7.20 \times 10^{-4}$
trans-1,2-dichloroethylene	$8.39 \times 10^{-5}$	$8.55 \times 10^{-4}$
p-dichlorobenzene	$7.26 \times 10^{-5}$	$7.77 \times 10^{-4}$
o-chlorotoluene	$4.29 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-4}$

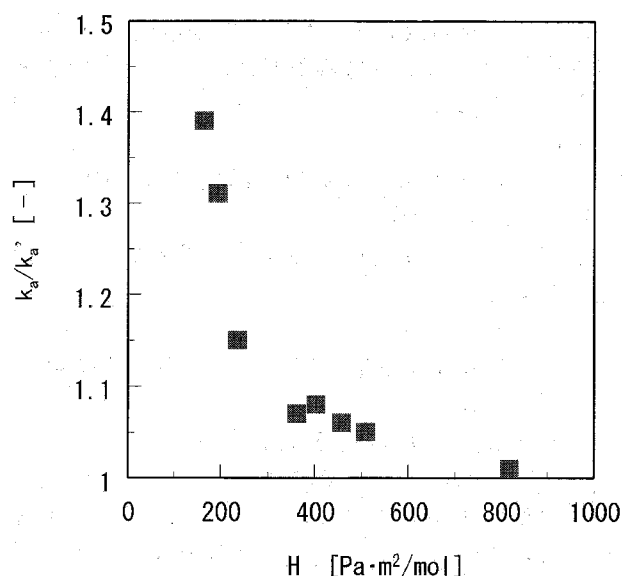


Fig. 4 Relationship between  $k_a/k_a'$  and Henry's constant

## 5. 結 言

気泡塔を用いてジクロロメタン水溶液からの除去実験を行い、有機塩素化合物の除去において溶媒浮選法が通常のエアーストリッピング法に比べ有効であることを明らかにした。

水溶液からの物質除去モデルを提案し、そのモデルの除去速度定数の推算値と実験による実測値が一致したことから、モデルの妥当性が確認できた。

8種類の有機塩素化合物の吸着係数を実測し、各々の化合物のエアーストリッピング法および溶媒浮選法での除去測定数を提案したモデルにより推算した。これらの結果から、ヘンリー定数が小さい有機塩素化合物に対して溶媒浮選法がより有効であることが明らかになった。

## References

- 1) Trussel R. R. and A. R. Trussel: *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, **72**, 458-470(1980)
- 2) Sebba F.: *Ion Floatation*, pp. 567-568, Elsevier, New York(1962)
- 3) Valsaraj, K.T. and L.J. Thibodeaux: *Sep. Sci. Tech.*, **26**, 37-58(1991)
- 4) Springer C., K.T. Valsaraj and L. J. Thibodeaux; *Haz. Was. Haz. Mater.*, **2**, 487-501(1985)
- 5) Miyahara T. and Y. Akagi: *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 353-355(1997)
- 6) Miyahara T., Y. Matsuba, S. Kaseno and T. Takahashi: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 391-393(1982)